

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 7 月 22 日 (22.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/060933 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08F 8/00, C08L 23/26 (74) 代理人: 恩田 博宣 (ONDA,Hironori); 〒500-8731 岐阜県 岐阜市 大宮町 2 丁目 1 2 番地の 1 Gifu (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016662
- (22) 国際出願日: 2003 年 12 月 25 日 (25.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-379025
2002 年 12 月 27 日 (27.12.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本油脂株式会社 (NOF CORPORATION) [JP/JP]; 〒150-0013 東京都 渋谷区 恵比寿四丁目 2 0 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 渡辺 恭成 (WATANABE,Yasumasa) [JP/JP]; 〒470-3232 愛知県 知多郡 美浜町 美浜緑苑 3 丁目 1 6 番地の 3 Aichi (JP). 中村 知之 (NAKAMURA,Tomoyuki) [JP/JP]; 〒470-2357 愛知県 知多郡 武豊町 字向陽 1 丁目 3 1 番地の 2 Aichi (JP). 岡田 博 (OKADA,Hiroshi) [JP/JP]; 〒479-0803 愛知県 常滑市 檜原字長曾 9 番地の 5 0 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HYDROXYL-MODIFIED ETHYLENE- α -OLEFIN COPOLYMER(54) 発明の名称: 水酸基変性エチレン- α -オレフィン系共重合体の製造方法(57) Abstract: A hydroxyl-modified ethylene- α -olefin copolymer with excellent coating properties and adhesion properties can be produced by heating a mixture containing 100 parts by weight of an ethylene- α -olefin copolymer and 0.1-20 parts by weight of a peroxide having a hydroperoxy group. The heating temperature is set within a range from the 10-hour half-life temperature to the 1-minute half-life temperature of the peroxide.(57) 要約: 塗装性や接着性の優れた水酸基変性エチレン- α -オレフィン系共重合体は、エチレン- α -オレフィン系共重合体 100 重量部と、ヒドロペルオキシ基を有する過酸化物 0.1~20 重量部とを含む混合物を加熱することによって製造される。加熱温度は、過酸化物の 10 時間半減期温度~1 分間半減期温度の範囲内に設定される。

明細書

水酸基変性エチレン- α -オレフィン系共重合体の製造方法

技術分野

本発明は、エチレン- α -オレフィン系共重合体の架橋反応や減成反応を生じることなく、水酸基変性エチレン- α -オレフィン系共重合体を製造する方法に関する。

背景技術

エチレン-プロピレン二元共重合体（以下、EPMと略記）やエチレン-プロピレン-非共役ジエン三元共重合体（以下、EPDMと略記）等のエチレン- α -オレフィン系共重合体は、各種成形性、機械的物性、耐水性、耐候性、耐熱性及び耐薬品性に優れるため、自動車部品、家電製品、事務機器等の多くの分野において用いられている。また、エチレン- α -オレフィン系共重合体と、ポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂とをブレンドして得られた熱可塑性エラストマーは、物性及びリサイクル性に優れることから、自動車用途を中心に近年注目を集めている。

しかし、エチレン- α -オレフィン系共重合体や前記熱可塑性エラストマーは分子内に極性官能基を有していないため、他の物質との親和性に乏しく、塗装性や接着性が著しく劣るという欠点を有している。

前記欠点を補うため、極性官能基である水酸基をエチレン- α -オレフィン系共重合体の骨格中に導入する試み、即ち、エチレン- α -オレフィン系共重合体を水酸基で変性する試みが種々検討された。例えば、過酸化水素を用いてEPDMの二重結合をエポキシ化した後、加水分解する方法が開示された（例えば、特許文献1参照）。また、2-ヒドロキシエチルメタクリレートのような水酸基を有するビニル単量体を、ジアルキルペルオキシド等のラジカル発生剤の存在下でEPMとポリプロピレンの混合物と反応させる、グラフト化方法が提案された（例えば、特許文献2参照）。

[特許文献1]

特開平9-241448号公報（第7頁）

〔特許文献 2〕 特開平 3 - 2 5 8 8 4 5 号公報（第 4 ～ 5 頁）

しかしながら、特許文献 1 に記載の方法は、二段階の工程であることに加えて、EPDM を溶解させるためにトルエン等の有機溶媒を多量に使用する必要があり、煩雑かつ経済的に不利であった。さらに、二重結合を有さないエチレン- α -オレフィン系共重合体には適用できないという本質的な問題点があった。

また、特許文献 2 に記載の方法は、ジアルキルペルオキシド等のラジカル発生剤により生成されるポリマーラジカル同士が反応して架橋したり、ポリマーラジカルがビニル単量体と反応する前に分解反応を起したりして、樹脂の架橋反応や減成反応を伴うために、樹脂の加工性や物性が損なわれてしまう問題があった。また、ビニル単量体の単独重合が起ったり、水酸基が結合したエステル部分が加水分解等で消失するため、水酸基を効率よく導入することが困難であった。

発明の開示

本発明は、従来技術の問題点に着目してなされたものであり、その目的は、塗装性や接着性の優れた水酸基変性エチレン- α -オレフィン系共重合体及びその効率的な製造方法を提供することにある。

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、エチレン- α -オレフィン系共重合体に特定の過酸化物を混合して加熱することにより、効率よく水酸化反応を進行させて水酸基を導入でき、塗装性や接着性に優れている水酸基変性エチレン- α -オレフィン系共重合体が見出され、本発明を完成した。

本発明の一態様は、エチレン- α -オレフィン系共重合体 100 重量部と、ヒドロペルオキシ基を有する過酸化物 0.1 ～ 20 重量部とを混合する工程と、前記過酸化物と前記エチレン- α -オレフィン系共重合体とを含む混合物を、前記過酸化物の 10 時間半減期温度～1 分間半減期温度の温度で加熱する工程とを備えることを特徴とする水酸基変性エチレン- α -オレフィン系共重合体の製造方法である。

本発明の他の態様は、エチレン- α -オレフィン系共重合体 100 重量部と、ヒドロペルオキシ基を有する過酸化物 0.1 ～ 20 重量部と、前記過酸化物の 1

0 時間半減期温度以下の 1 0 時間半減期温度とラジカル発生基とを有するラジカル発生剤を、前記ヒドロペルオキシ基 1 モルに対して前記ラジカル発生基が 1 モル以下の割合になるように混合する工程と、前記エチレン- α -オレフィン系共重合体、前記過酸化物、及び、前記ラジカル発生剤を含む混合物を、前記ラジカル発生剤の 1 0 時間半減期温度 \sim 2 2 0 $^{\circ}$ C の温度で加熱する工程とを備える水酸基変性エチレン- α -オレフィン系共重合体の製造方法である。

本発明の他の態様は、エチレン- α -オレフィン系共重合体 1 0 0 重量部と、ヒドロペルオキシ基を有する過酸化物 0. 1 \sim 2 0 重量部と、1 9 5 $^{\circ}$ C 以下の 1 分間半減期温度とラジカル発生基とを有するラジカル発生剤とを、前記ヒドロペルオキシ基 1 モルに対して前記ラジカル発生基が 1 モル以下になるように混合する工程と、前記エチレン- α -オレフィン系共重合体と、前記過酸化物と、前記ラジカル発生剤とを含む混合物を加熱する工程と、前記エチレン- α -オレフィン系共重合体、前記過酸化物、及び、前記ラジカル発生剤を含む混合物を、前記ラジカル発生剤の 1 0 時間半減期温度 \sim 2 2 0 $^{\circ}$ C の温度で加熱する工程とを備える水酸基変性エチレン- α -オレフィン系共重合体の製造方法である。

前記過酸化物は *t*-ブチルヒドロペルオキシド、*t*-アミルヒドロペルオキシド、*t*-ヘキシルヒドロペルオキシド、*t*-オクチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド又はジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシドであることが好ましい。

一実施形態では前記混合する工程は混練することを含む。

前記エチレン- α -オレフィン系共重合体の 1 0 0 $^{\circ}$ C でのムーニー粘度は 1 0 \sim 2 5 0 であることが好ましい。

前記ラジカル発生剤は 1 9 5 $^{\circ}$ C 以下の 1 分間半減期温度を有する化合物であることが好ましい。

一実施形態では前記エチレン- α -オレフィン系共重合体は、エチレンと α -オレフィンとからなる二元共重合体、又はエチレンと α -オレフィンと非共役ジエンとからなる三元共重合体である。

本発明は更に、変性共重合体 1 k g あたり 0. 0 0 1 \sim 1 モルの水酸基を有し、かつ 1 0 0 $^{\circ}$ C でのムーニー粘度が 1 0 \sim 2 5 0 である水酸基変性エチレン- α

ーオレフィン系共重合体を提供する。

本発明は更に、上記の水酸基変性エチレンー α ーオレフィン系共重合体と、熱可塑性樹脂、充填剤、酸化防止剤、光安定剤、可塑剤、滑剤、難燃化剤及び着色剤からなる群から選択される少なくとも1種とを含有する水酸基変性エチレンー α ーオレフィン系共重合体組成物を提供する。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施形態について詳細に説明する。

本発明は、ヒドロペルオキシ基を有する過酸化物の存在下に、エチレンー α ーオレフィン系共重合体を加熱する工程を含む水酸基変性エチレンー α ーオレフィン系共重合体の製造方法である。

原料共重合体すなわちエチレンー α ーオレフィン系共重合体は、エチレンと α ーオレフィンとを含む単量体混合物を共重合して得られる共重合体であり、エチレンー α ーオレフィンの二元共重合体及びエチレンー α ーオレフィンー非共役ジエンの三元共重合体が好ましい。

α ーオレフィンとしては、プロピレン、ブテンー1、ペンテンー1、2ーメチルブテンー1、3ーメチルブテンー1、ヘキセンー1、3ーメチルペンテンー1、4ーメチルペンテンー1、3, 3ージメチルブテンー1、ヘプテンー1、メチルヘキセンー1、ジメチルペンテンー1、トリメチルブテンー1、エチルペンテンー1、オクテンー1、メチルペンテンー1、ジメチルヘキセンー1、トリメチルペンテンー1、エチルヘキセンー1、メチルエチルペンテンー1、ジエチルブテンー1、プロピルペンテンー1、デセンー1、メチルノネンー1、ジメチルオクテンー1、トリメチルヘプテンー1、エチルオクテンー1、メチルエチルヘプテンー1、ジエチルヘキセンー1、ドデセンー1、テトラデセンー1、ヘキサデセンー1、オクタデセンー1、エイコサンー1等の、炭素数3～20の α ーオレフィンが挙げられ、これらは単独又は2種以上の組み合わせで使用される。これらの中で好ましいのは、水素引抜きによって水酸基を効率よく導入できる点からプロピレンである。

また、非共役ジエンとしては、5ーエチリデンー2ーノルボルネン、ジシクロ

ペンタジエン、トリシクロペンタジエン、5-メチル-2, 5-ノルボナジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、5-(1-ブテニル)-2-ノルボルネン、シクロオクタジエン、ビニルシクロヘキセン、1, 5, 9-シクロドデカトリエン、6-メチル-4, 7, 8, 9-テトラヒドロインデン、2, 2'-ジシクロペンテニル、トランス-1, 2-ジビニルシクロブタン、2-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 6-オクタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン、3, 6-ジメチル-1, 7-オクタジエン、4, 5-ジメチル-1, 7-オクタジエン、1, 4, 7-オクタトリエン、5-メチル-1, 8-ノナジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン等が挙げられる。これらは、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

これら非共役ジエンの中で好ましいのは、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1, 9-デカジエンであり、特に好ましくは5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエンである。

このようなエチレン- α -オレフィン系共重合体の中では、水素引抜きによって水酸基を効率よく導入できる点からエチレン-プロピレン共重合体及びエチレン-プロピレン-5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体が好ましい。

また、エチレン- α -オレフィン系共重合体中の各成分の使用割合は、特に限定されないが、各成分の重量分率（エチレン/ α -オレフィン/非共役ジエンの順に表示、単位：重量比）が、0.2～0.8/0.2～0.8/0～0.2であるものは、架橋反応や減成反応が起る割合が小さくなる点から好ましい。特に、非共役ジエンの割合が0.2を超える場合には、エチレン- α -オレフィン系共重合体における活性点が多くなり過ぎて架橋反応等の副反応が起き易くなる。

原料共重合体すなわちエチレン- α -オレフィン系共重合体の100℃でのムーニー粘度 ML_{1+4} は、10～250が好ましく、15～200がより好ましく、20～100がさらに好ましく、20～50が特に好ましい。ムーニー粘度が10未満の場合には、水酸基の導入効率が低下する傾向にあり、一方、250を超える場合には、架橋反応や減成反応が起り易くなる傾向にある。本発明におい

て、ムーニー粘度は J I S K 6 3 0 0 - 1 に規定された方法に従って測定した。

本発明において使用されるヒドロペルオキシ基（OOH基）を有する過酸化物は、例えば、過酸化水素；メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、メチルシクロヘキサノンペルオキシド等のケトンペルオキシド；*t*-ブチルヒドロペルオキシド（167℃、261℃）、*t*-アミルヒドロペルオキシド、*t*-ヘキシルヒドロペルオキシド、*t*-オクチルヒドロペルオキシド（153℃、247℃）、2,5-ジメチル-2,5-ジヒドロペルオキシヘキサン、クメンヒドロペルオキシド（158℃、254℃）、ジイソプロピルベンゼンモノヒドロペルオキシド（145℃、233℃）、ジイソプロピルベンゼンジヒドロペルオキシド、パラメンタンヒドロペルオキシド（128℃、200℃）、ピナンヒドロペルオキシド等のヒドロペルオキシド；過安息香酸、メタクロロ過安息香酸等の有機過酸等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用される。カッコ内の温度は、前者が10時間半減期温度で、後者が1分間半減期温度である。

これらの中で、ヒドロペルオキシドが好ましく、特に*t*-ブチルヒドロペルオキシド、*t*-アミルヒドロペルオキシド、*t*-ヘキシルヒドロペルオキシド、*t*-オクチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシドは、エチレン- α -オレフィン系共重合体に対して溶解又は溶解し易く、水酸基の導入効率が高い点で好ましい。

上述のヒドロペルオキシ基を有する過酸化物の使用量は、エチレン- α -オレフィン系共重合体100重量部に対して、通常0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部の範囲である。ヒドロペルオキシ基を有する過酸化物の使用量が0.1重量部未満の場合には、水酸基の導入量が少なくなるため、エチレン- α -オレフィン系共重合体の変性効果が不十分となる。一方、ヒドロペルオキシ基を有する過酸化物の使用量が20重量部を超える場合には、エチレン- α -オレフィン系共重合体の架橋反応や減成反応が起こりやすくなる傾向にある。

上述のヒドロペルオキシ基を有する過酸化物は、純品形態の他にトルエン、クメン、水等の溶媒や、シリカ等の不活性固体で希釈した状態で使用することがで

きる。

本発明において、上述のヒドロペルオキシ基を有する過酸化物と、その過酸化物の10時間半減期温度以下の10時間半減期温度を有するラジカル発生剤とを併用することにより、加熱温度を低くできる利点がある。ラジカル発生剤は分子中にペルオキシ結合やアゾ結合のようなラジカル発生基を有する化合物である。ラジカル発生剤の10時間半減期温度がヒドロペルオキシ基を有する過酸化物の10時間半減期温度を超える場合、ラジカル発生剤により生成されるポリマーラジカルによって架橋反応や減成反応等の副反応が生成する。好ましいラジカル発生剤は、195℃以下の1分間半減期温度、より好ましくは90～190℃の1分間半減期温度を有する化合物である。1分間半減期温度とは、1分間でラジカル発生剤の濃度が初期濃度の半分の濃度になる温度であり、ベンゼン等の希薄溶液中で求めることができる。

1分間半減期温度が195℃以下のラジカル発生剤の具体例としては、例えば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド(124℃、186℃)、ジ-*t*-ヘキシルペルオキシド(116℃、177℃)、*t*-ブチルクミルペルオキシド(120℃、173℃)、ジクミルペルオキシド(116℃、175℃)、 α 、 α' -ビス(*t*-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン(119℃、175℃)、2,5-ジメチル-2,5-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン(118℃、180℃)、2,5-ジメチル-2,5-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3(128℃、194℃)等のジアルキルペルオキシド；*n*-ブチル-4,4-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)バレレート(105℃、173℃)、2,2-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)ブタン(103℃、160℃)、1,1-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン(91℃、154℃)、1,1-ビス(*t*-ヘキシルペルオキシ)シクロヘキサン(87℃、149℃)、1,1-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(90℃、149℃)、1,1-ビス(*t*-ヘキシルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(87℃、147℃)等のペルオキシケタール；*t*-ブチルペルオキシベンゾエート(104℃、167℃)、*t*-ヘキシルペルオキシベンゾエート(99℃、160℃)、*t*-ブチルペルオキシアセテート(102℃、16

0℃)、*t*-ブチルペルオキシラウレート(98℃、159℃)、*t*-ブチルペルオキシ-3,3,5-トリメチルヘキサノエート(97℃、166℃)、*t*-ブチルペルオキシマレイックアシッド(96℃、168℃)、*t*-ブチルペルオキシイソブチレート(77℃、136℃)、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート(72℃、134℃)、*t*-ブチルペルオキシピバレート(55℃、110℃)、*t*-ブチルペルオキシネオデカノエート(46℃、104℃)、クミルペルオキシネオデカノエート(37℃、94℃)等のペルオキシエステル;*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート(99℃、161℃)、*t*-ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート(99℃、159℃)、*t*-ヘキシルペルオキシイソプロピルモノカーボネート(95℃、155℃)等のペルオキシモノカーボネート;ベンゾイルペルオキシド(74℃、130℃)、4-メチルベンゾイルペルオキシド(71℃、128℃)、ラウロイルペルオキシド(62℃、116℃)、3,3,5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド(59℃、113℃)等のジアシルペルオキシド;ビス(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカーボネート(44℃、91℃)、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート(41℃、92℃)、ジシクロヘキシルペルオキシジカーボネート、ジ-*sec*-ブチルペルオキシジカーボネート(41℃、92℃)、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート(41℃、88℃)等のペルオキシジカーボネート;2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(64℃)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(52℃)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサニルモノカーボニトリル)(88℃)、2-(*t*-ブチルアゾ)-2-メチルブタンニトリル(82℃)等のアゾ化合物が挙げられる。これらは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用される。

上記カッコ内の温度は、前者が10時間半減期温度で、後者が1分間半減期温度である。但し、アゾ化合物については10時間半減期温度のみを記載している。

これらラジカル発生剤のうち、有機過酸化物が好ましく、特にラジカル発生効率(ラジカル中の有効に作用するラジカルの割合)が高くかつ水素引抜き能の高

いジー t-ブチルペルオキシド、t-ブチルクミルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、 α , α' -ビス(t-ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、t-ブチルペルオキシベンゾエート、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ブチルペルオキシイソプロピルモノカーボネート、ベンゾイルペルオキシド、4-メチルベンゾイルペルオキシド、ビス(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルペルオキシジカーボネート、ジー s e c-ブチルペルオキシジカーボネート、ジイソプロピルペルオキシジカーボネートが好ましい。

ラジカル発生剤の使用量は、上述の過酸化物のヒドロペルオキシ基1モルに対して、ラジカル発生基が1モル以下、好ましくは0.8モル以下である。1モルを超えると、ラジカル発生剤により形成されるポリマーラジカルによって、エチレン- α -オレフィン系共重合体の架橋反応や減成反応が起りやすくなる傾向にある。

本発明において各成分を混合する方法は、特に限定されず、公知の全ての方法が含まれる。その具体例としては、例えば、ヘンシェルミキサーのような物理的に混合する装置を使用する手段や、溶媒、例えば、n-ヘキサン、n-ヘプタン、イソオクタン、シクロヘキサン、シクロペンタン等の飽和脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；クロロベンゼン、ジクロロメタン、メチレンクロライド等のハロゲン化炭化水素を使用して溶液状態にする手段や、ロール、ニーダー、ニーダールーダー、バンパリーミキサー、押出機等を用いて混練する手段が挙げられる。ヘンシェルミキサーのような物理的に混合する装置を使用する手段は、各成分全体を十分に混合できず、均一混合性が悪いいため、混練する手段を採用することが望ましい。

これらの中では、経済性、均一混合性、及び溶媒への水酸基導入反応等の溶媒が関与する副反応を回避できる点から、混練して混合物を調製する方法が好ましい。

加熱方法は特に限定されないが、例えば、溶融混練装置や加熱プレスを利用して行われる。溶融混練装置の場合には、一軸あるいは二軸押出機、バンパリーミキサー、ニーダー、ニーダールーダー、ロール等の混練する手段と加熱手段とを組み合わせた装置が挙げられる。なお、その際、加熱する時期としては混合と加熱を同時に行なう場合や、混練後に加熱する場合等、適宜行うことが可能である。

ラジカル発生剤を使用せずに過酸化物を使用する場合には、加熱温度は、ヒドロペルオキシ基を有する過酸化物の10時間半減期温度～1分間半減期温度であり、好ましくは、140～250℃である。10時間半減期温度とは、10時間で過酸化物やラジカル発生剤の濃度が初期濃度の半分の濃度になる温度であり、ベンゼン等の希薄溶液中で求めることができる。加熱温度が10時間半減期温度より低いときには、ヒドロペルオキシ基を有する過酸化物の分解速度が遅いため、水酸基の導入効率が低くなる傾向にあり、一方、加熱温度が1分間半減期温度より高いときエチレン- α -オレフィン系共重合体が分解する場合がある。

また、過酸化物とラジカル発生剤とを併用する場合の加熱温度は、ラジカル発生剤の10時間半減期温度～220℃であり、好ましくは50～200℃である。加熱温度が10時間半減期温度より低いときにはラジカル発生剤のラジカル発生速度が遅いため、水酸基の導入効率が低くなる傾向にあり、また、220℃より高い場合もラジカル発生剤が急激に分解するため水酸基の導入効率が低くなる傾向にある。

本発明において、本発明の目的を損なわない範囲で、熱可塑性樹脂、充填剤、酸化防止剤、光安定剤、可塑剤、滑剤、難燃化剤及び着色剤からなる群から選択される少なくとも1種を水酸基変性エチレン- α -オレフィン系共重合体に添加して、用途に応じた所望の性能の付与された水酸基変性エチレン- α -オレフィン系共重合体組成物を製造することができる。その添加量は、通常、当該組成物中に80重量%以下であり、50重量%以下であることが好ましい。

熱可塑性樹脂としては、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンが挙げられる。充填剤としては、シリカ（ホワイトカーボン）、タルク、クレー、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、カーボンブラック等が挙げ

られる。

酸化防止剤としては、例えば、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン等のフェノール系酸化防止剤；フェニル β -ナフチルアミン、 α -ナフチルアミン等のアミン系酸化防止剤；ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート等のイオウ系酸化防止剤；トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト等のリン系酸化防止剤等が挙げられる。

光安定剤としては、フェニルサリチラート等のサリチル酸系安定剤；2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系安定剤；2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系安定剤等が挙げられる。

可塑剤としては、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル等のフタル酸エステル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル等の脂肪族二塩基酸エステル、リン酸トリブチル等のリン酸エステル、パラフィン系オイル、芳香族系オイル、ナフテン系オイル等のプロセスオイル等が挙げられる。

滑剤としては、流動パラフィン等の炭化水素類、ステアリン酸等の脂肪酸類、ステアリン酸アミド等の脂肪酸アミド類、ステアリン酸ブチル等のエステル類、ステアリルアルコール等のアルコール類又はそれらの混合物、金属石鹸等を挙げることができる。

着色剤としては、カーボンブラック、酸化チタン、亜鉛華、べんがら、群青、紺青、アゾ顔料、ニトロソ顔料、レーキ顔料、フタロシアニン顔料等が挙げられる。

難燃剤としては、塩素化パラフィン、テトラブロモビスフェノールA等のハロゲン系難燃剤及びそれらと三酸化アンチモンの併用；トリクレジルホスフェート等のリン酸エステル系難燃剤；水酸化マグネシウム等の無機系難燃剤等が挙げられる。

本発明の製造方法によって導入される水酸基の量は、水酸基変性エチレン- α

ーオレフィン系共重合体 1 k g あたり、0.001～1 モルが好ましく、0.005～1 モルがより好ましく、0.01～0.5 が特に好ましい。また、当該変性共重合体の 100℃でのムーニー粘度は 10～250 が好ましく、15～200 がより好ましく、20～100 がさらに好ましく、20～50 が特に好ましい。

この水酸基変性エチレンー α -オレフィン系共重合体は、そのまま使用してもよいが、用途や目的とする物性に応じて、架橋反応させたり、異種のポリマーと混合させたり、混合しながら架橋させて使用される。例えば、ポリプロピレンやポリエチレンのようなポリオレフィンと混合又は混合しながら架橋することにより、自動車部品や電気部品等に利用できる。

本発明において、エチレンー α -オレフィン系共重合体に水酸基が導入されるメカニズムは以下のように推定される。ヒドロペルオキシ基を有する過酸化物は、加熱によりその一部がラジカル分解して、水素引抜き活性な酸素中心ラジカルを発生する。それらは、エチレンー α -オレフィン系共重合体から水素を引抜き、エチレンー α -オレフィン系共重合体のラジカルが生成する。エチレンー α -オレフィン系共重合体のラジカルがヒドロペルオキシ基を有する過酸化物の過酸化結合を攻撃することにより、すなわち誘発分解を起こすことにより、エチレンー α -オレフィン系共重合体に水酸基が導入される。つまり、ラジカル反応により、エチレンー α -オレフィン系共重合体の水素原子がヒドロペルオキシ基を有する過酸化物の水酸基で置換されると考えられる。誘発分解の際には、水素引抜き活性なラジカルの発生を伴うために、連鎖的に反応が進行すると考えられる。

1 分間半減期温度が 195℃以下のラジカル発生剤を併用することにより、連鎖開始反応の温度を下げるできるので、より低い温度で水酸基を導入したい場合はそのような併用が好ましい。

一実施形態によれば、以下の利点が得られる。

実施形態の水酸基変性エチレンー α -オレフィン系共重合体の製造方法は、水素引抜き活性の高いヒドロペルオキシ基を有する過酸化物をエチレンー α -オレフィン系共重合体 100 重量部に対して 0.1～20 重量部用い、該過酸化物の 10 時間半減期温度～1 分間半減期温度でエチレンー α -オレフィン系共重合体

を加熱するものである。このため、架橋反応や減成反応を伴うことなく、エチレン- α -オレフィン系共重合体に水酸基が効率よく導入され、塗装性及び接着性の向上された変性エチレン- α -オレフィン系共重合体を簡便に得ることができる。

ヒドロペルオキシ基を有する過酸化物と、該ヒドロペルオキシ基を有する過酸化物の10時間半減期温度以下の10時間半減期温度を有するラジカル発生剤とを併用することにより、水酸基を導入するための加熱温度を低くすることができる。

原料の混合を溶融混練装置を用いた混練手段で行なうことにより、副反応を回避し、均一混合性を向上させることができる。

原料のエチレン- α -オレフィン系共重合体の100℃でのムーニー粘度を10～250に設定することにより、得られる水酸基変性エチレン- α -オレフィン系共重合体のムーニー粘度を同じ範囲に維持することができる。

製造される水酸基変性エチレン- α -オレフィン系共重合体は、その1kgあたり0.001～1モルの水酸基を含有することができる。従って、その水酸基に基づいてエチレン- α -オレフィン系共重合体表面の塗装性及び接着性を改善することができる。

水酸基変性エチレン- α -オレフィン系共重合体に、熱可塑性樹脂、充填剤、酸化防止剤、光安定剤、可塑剤、滑剤、難燃化剤及び着色剤からなる群から選択される少なくとも1種を含有させることにより、目的に応じた所望の性能の付与された組成物が得られる。

次に、本発明の実施例及び比較例を説明する。以下に記載の部及び％は特に断らない限り重量部及び重量％を示す。各例中の略号は以下の化合物を示す。

TBHP：t-ブチルヒドロペルオキシド（日本油脂（株）製、商品名：パーブチルH-69、純度：69％、10時間半減期温度：167℃、1分間半減期温度：261℃）

CHP：クメンヒドロペルオキシド（日本油脂（株）製、商品名：パークミルH-80、純度：80％、10時間半減期温度：158℃、1分間半減期温度：254℃）

PH 3M : 1, 1-ビス (t-ブチルペルオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン (日本油脂 (株) 製、商品名 : パーヘキサ 3M、純度 : 90%、10 時間半減期温度 : 90℃、1 分間半減期温度 : 149℃)

EPM : エチレン-プロピレン共重合体 (JSR (株) 製、商品名 : JSR EP 11、ムーニー粘度 ML_{1+4} (100℃) : 40)

EPDM : エチレン-プロピレン-5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体 (JSR (株) 製、商品名 : JSR EP 21、ムーニー粘度 ML_{1+4} (100℃) : 38)

PP : ポリプロピレン (出光石油化学 (株) 製、商品名 : J-5066HP)
(水酸基導入量の測定方法)

加熱フラスコにキシレン 20 ml、加熱処理したポリマーサンプル 0.5 g、無水酢酸 0.4 g、及び、ジメチルアミノピリジン 0.2 g を入れ、攪拌しながら約 30 分間加熱還流させて、サンプルの溶解及びアセチル化処理をした。

次に、キシレン溶液を多量のメタノールに入れてポリマーを再沈殿させた。再沈殿したポリマーを再び熱キシレンに溶解後、メタノールに投じて再沈殿させた。再沈殿ポリマーを乾燥した後、フィルム化して、赤外吸収スペクトル (IR) を測定した。水酸基がエステル化されたことを示す 1740 cm^{-1} のシグナルに基づいて、ポリマーへの水酸基導入量を定量的に求めた。

(実施例 1)

EPM 100 部に TBHP 2.6 部を添加し、これをロール混練機を用いて混練し、組成物を得た。その組成物をプレス機を用いて 200℃で 30 分間加熱処理した。次に、加熱処理物について、100℃でムーニー粘度を測定した。また加熱処理物の一部を採取して、水酸基導入量を求めた。結果を表 1 に示す。

(実施例 2～4)

実施例 1 において過酸化物の種類と添加量を表 1 の通りに変更した他は、実施例 1 に準じて実施した。結果を表 1 に示す。

(比較例 1)

実施例 1 において TBHP を添加しない他は実施例 1 に準じて実施した。結果を表 1 に示す。

(比較例 2)

実施例 1 において TBHP の代りに PH3M1.7 部を使用した他は実施例 1 に準じて実施した。結果を表 1 に示す。

表 1

	原料共重合体	過酸化物	添加量 (部)	100℃の ML ₁₊₄	水酸基導入量 (mol/kg)
実施例 1	EPM 100 部	TBHP	2.6	35	0.031
実施例 2		TBHP	1.3	37	0.022
実施例 3		CHP	1.9	38	0.024
実施例 4		CHP	3.8	32	0.031
比較例 1		—	—	38	0
比較例 2		PH3M	1.7	測定不可	—

(注) 表 1 中、添加量は EPM100 重量部に対する重量部を示す。比較例 2 では、加熱処理物が架橋物となりムーニー粘度が測定できなかった。

表 1 の結果より、ヒドロペルオキシ基を有する過酸化物以外の過酸化物を使用した場合 (比較例 2) は、架橋反応が著しく進行した。一方、本発明のヒドロペルオキシ基を有する特定の過酸化物を使った場合 (実施例 1～4) は、過酸化物を添加しない場合 (比較例 1) とムーニー粘度の値がほとんど変わらず、水酸基が効果的に導入されていることがわかった。すなわち、架橋反応や減成反応がほとんど起こることなく水酸基が導入できることがわかった。

(実施例 5)

ロール混練機を用いて EPDM100 部に TBHP 2.6 部と PH3M1.7 部を添加し、混練した。得られた組成物をプレス機を用いて、140℃、30 分間加熱処理した。次に、加熱処理物について、100℃でムーニー粘度を測定した。また、加熱処理物の一部を採取して、水酸基導入量を求めた。結果を表 2 に示す。

(実施例 6～8)

実施例 5 において過酸化物の添加量又は過酸化物の種類と添加量を表 2 の通りに変更した他は、実施例 5 に準じて実施した。結果を表 2 に示す。

(比較例 3)

実施例 5 において TBHP 及び PH3M を添加しない他は実施例 5 に準じて実

施した。結果を表 2 に示す。

(比較例 4)

実施例 5 において TBHP と PH3M の添加量を表 2 の通りに変更した他は実施例 5 に準じて実施した。結果を表 2 に示す。

表 2

	過酸化物 ラジカル発生剤	添加量 (部)	モル比	100℃の ML ₁₊₄	水酸基導入 量(mol/kg)
実施例 5	TBHP	2.6	1	36	0.027
	PH3M	1.7	0.51		
実施例 6	TBHP	3.9	1	37	0.038
	PH3M	1.7	0.34		
実施例 7	CHP	3.8	1	30	0.026
	PH3M	0.4	0.12		
実施例 8	CHP	3.8	1	40	0.109
	PH3M	1.7	0.51		
比較例 3	—	—	—	35	0
比較例 4	TBHP	2.6	1	測定不可	—
	PH3M	5.0	1.49		

(注) 表 2 中、添加量は E P D M 1 0 0 重量部に対する重量部を示す。添加モル比はペルオキシ結合のモル比を示す。比較例 4 では、加熱処理物が架橋物となりムーニー粘度が測定できなかった。

表 2 の結果より、本発明のヒドロペルオキシ基を有する過酸化物と 1 分間半減期温度が 1 9 5 ℃以下のラジカル発生剤を特定範囲のモル比で使用することにより（実施例 5 ～ 8）、過酸化物を添加しない場合（比較例 3）とムーニー粘度の値がほとんど変わらず、水酸基が効果的に導入されていることがわかった。すなわち、架橋反応や減成反応がほとんど起こることなく水酸基が導入できることがわかった。

ヒドロペルオキシ基を有する過酸化物のヒドロペルオキシ基 1 モルに対してラジカル発生基が 1 モルを超える量のラジカル発生剤が添加された場合、架橋反応が著しく進行した（比較例 4）。

(実施例 9)

P P 5 0 部、実施例 1 で得られた水酸基変性 E P M (E P M - 1) 5 0 部、イルガノックス 1 0 1 0 (酸化防止剤) 0. 1 部をパンパリーミキサーを用いて、

回転数100rpm、170℃の条件で10分間混練した。混練物を180℃でプレス成形して平板状の試験片を得た。試験片の表面をトリクロロエタンで払拭後、二液型ウレタン塗料（日本油脂BASFコーティングス（株）製、商品名：ハイウタンNo. 5000）を膜厚が60μm程度になるように塗装して、120℃×20分間の条件で焼き付けて乾燥させた。さらに、室温で一昼夜放置した後、形成した塗膜に縦1mm、横1mmの碁盤目を100個刻み、セロハンテープを粘着させた後、セロハンテープを引き剥がした結果、碁盤目塗膜の剥離は認められなかった。

（比較例5）

実施例9において、EPM-1の代りに未変性のEPMを使用した他は、実施例9に準じて実施した結果、全ての碁盤目塗膜が剥離した。

（実施例10）

実施例9において水酸基変性EPMの代りに実施例5で得られた水酸基変性EPDM（EPDM-5）を用いた他は実施例9に準じて実施した結果、碁盤目塗膜の剥離は認められなかった。

（比較例6）

実施例10において、EPDM-5の代りに未変性のEPDMを使用した他は、実施例10に準じて実施した結果、全ての碁盤目塗膜が剥離した。

実施例9と比較例5の結果の比較より、本発明の水酸基変性EPMを含有するポリプロピレン系樹脂成物は、良好な塗膜密着性を示すことがわかった。実施例10と比較例6の結果の比較より、本発明の水酸基変性EPDMを含有するポリプロピレン系樹脂組成物は、良好な塗膜密着性を示すことがわかった。

（実施例11）

ロール混練機を用いてEPDM100部にCHP3.8部を添加し、混練した後、パンバリーミキサーを用いて、温度180℃、回転速度100rpmの条件で10分間溶融混練した。混練物の100℃のムーニー粘度は38であり、水酸基導入量は0.022mol/kgであった。

次に、得られた水酸基変性EPDM（EPDM-11）について、120×120×0.8mmの金型を使用し、厚さ0.1mmのアルミ箔（日本テストパネ

ル社製)の間に挟んで200℃、35MPaの条件で圧着し、試験片を作成した。試験片を25mm幅に切断し、剥離速度50mm/分の条件でT型剥離試験を行い、アルミ箔とEPDM-11との接着強度を測定した。接着強度は3.1kg/cmであった。

(比較例7)

実施例11においてEPDM-11の代わりに未変性のEPDMを使用した他は、実施例11に準じて接着強度を測定した。接着強度は0.6kg/cmであった。

実施例11と比較例7の結果の比較より、本発明の水酸基変性EPDMは良好な接着性を示すことがわかった。

前記実施形態を次のように変更してもよい。

10時間半減期温度及び1分間半減期温度の異なる2種以上のヒドロペルオキシ基を有する過酸化物を組合せて使用し、水酸基変性エチレン- α -オレフィン系共重合体の水酸基含有量を調整することができる。

加熱処理時に、紫外線等の活性エネルギー線を照射して水酸基変性を促進させることも可能である。この場合、光重合開始剤を添加してもよい。

請求の範囲

1. エチレン- α -オレフィン系共重合体100重量部と、ヒドロペルオキシ基を有する過酸化物0.1~20重量部とを混合する工程と、

前記過酸化物と前記エチレン- α -オレフィン系共重合体とを含む混合物を、前記過酸化物の10時間半減期温度~1分間半減期温度の温度で加熱する工程とを備えることを特徴とする水酸基変性エチレン- α -オレフィン系共重合体の製造方法。

2. エチレン- α -オレフィン系共重合体100重量部と、ヒドロペルオキシ基を有する過酸化物0.1~20重量部と、前記過酸化物の10時間半減期温度以下の10時間半減期温度とラジカル発生基とを有するラジカル発生剤を、前記ヒドロペルオキシ基1モルに対して前記ラジカル発生基が1モル以下の割合になるように混合する工程と、

前記エチレン- α -オレフィン系共重合体、前記過酸化物、及び、前記ラジカル発生剤を含む混合物を、前記ラジカル発生剤の10時間半減期温度~220℃の温度で加熱する工程とを備える水酸基変性エチレン- α -オレフィン系共重合体の製造方法。

3. 前記過酸化物が *t*-ブチルヒドロペルオキシド、*t*-アミルヒドロペルオキシド、*t*-ヘキシルヒドロペルオキシド、*t*-オクチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド又はジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシドであることを特徴とする請求項1または2に記載の製造方法。

4. 前記混合する工程は混練することを含む請求項1乃至3のいずれか一項に記載の製造方法。

5. 前記エチレン- α -オレフィン系共重合体の100℃でのムーニー粘度は10~250である請求項1乃至4のいずれか1項に記載の製造方法。

6. 前記ラジカル発生剤は195℃以下の1分間半減期温度を有する化合物である請求項2乃至5のいずれか1項に記載の製造方法。

7. 前記エチレン- α -オレフィン系共重合体は、エチレンと α -オレフィンとからなる二元共重合体、又はエチレンと α -オレフィンと非共役ジエンとからなる三元共重合体である請求項1乃至6のいずれか1項に記載の製造方法。

8. 請求項1乃至7のいずれか一項の方法で製造された水酸基変性エチレン- α -オレフィン系共重合体であって、前記変性共重合体1kgあたり0.001～1モルの水酸基を有し、かつ100℃でのムーニー粘度が10～250である水酸基変性エチレン- α -オレフィン系共重合体。

9. 請求項8に記載の水酸基変性エチレン- α -オレフィン系共重合体と、

熱可塑性樹脂、充填剤、酸化防止剤、光安定剤、可塑剤、滑剤、難燃化剤及び着色剤からなる群から選択される少なくとも1種とを含有する水酸基変性エチレン- α -オレフィン系共重合体組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/16662

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C08F8/00, C08L23/26		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C08F8/00, C08L23/26		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI (L)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 9-77826 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 25 March, 1997 (25.03.97), Claims; Par. Nos. [0137] to [0140] (Family: none)	1, 8, 9 2-7
X Y	EP 284425 A2 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 28 September, 1988 (28.09.88), Pages 3 to 4 & JP 63-238106 A pages 4 to 5 & US 4943658 A	1, 8, 9 2-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 05 April, 2004 (05.04.04)		Date of mailing of the international search report 20 April, 2004 (20.04.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16662

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2002/0119319 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 29 August, 2002 (29.08.02), Par. Nos. [0017] to [0018] & JP 2002-327018 A Par. Nos. [0016] to [0017] & EP 1236746 A1	2-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F8/00、C08L23/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F8/00、C08L23/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (L)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 9-77826 A (三井石油化学工業株式会社)	1、8、9
Y	1997. 03. 25、特許請求の範囲、【0137】-【0140】 (ファミリーなし)	2-7
X	EP 284425 A2 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.) 1988. 09. 28、p. 3-4	1、8、9
Y	& JP 63-238106 A、p. 4-5 & US 4943658 A	2-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 04. 2004

国際調査報告の発送日

20. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

印

4 J

8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6825

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 2002/011931.9 A1 (Asahi Glass Company, L td.) 2002. 08. 29、【0017】－【0018】 & JP 2002-327018 A、【0016】－【00 17】 & EP 1236746 A1	2－7